



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 40 20 272 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 20 272.0  
㉑ Anmeldetag: 26. 6. 90  
㉒ Offenlegungstag: 2. 1. 92

㉓ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 09 C 3/08**  
C 11 D 3/14  
C 11 D 9/20  
C 09 D 7/12  
C 09 D 17/00  
D 06 L 3/12  
A 61 K 7/00  
A 23 L 1/275  
C 08 K 11/00

DE 40 20 272 A 1

㉔ Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:  
Breuer, Wolfgang, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Endres,  
Helmut, Dr., 4018 Langenfeld, DE; Geismar, Günter,  
Prof. Dr., 4150 Krefeld, DE

㉖ Pigmente auf Basis von Doppelschicht-Hydroxiden, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung

㉗ Die Erfindung betrifft wasserunlösliche Pigmente auf der Basis von Doppelschicht-Hydroxiden und wasserlöslichen Farbstoffen, die erhalten werden durch Umsetzung von in situ sich bildenden Doppelschicht-Hydroxiden und wasserlöslichen anionischen Farbstoffen. Die Erfindung betrifft ferner entsprechende Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung derartiger Pigmente als Farbträger in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, Seifen, Kosmetika, Lacken, Anstrichmitteln, Lebensmitteln, Kunststoffen und Polymeren.

DE 40 20 272 A 1



## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft wasserunlösliche Pigmente auf der Basis von Doppelschicht-Hydroxiden und wasserlöslichen Farbstoffen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Doppelschicht-Hydroxide sind in der Literatur, beispielsweise aus R. Allmann, "Chimia" 24 (1970), S. 99 ff, bekannt. Chemisch stellen sie gemischte basische Hydroxosalze zwei- und dreiwertiger Metallkationen dar.

Natürliche und synthetische Doppelschicht-Hydroxide geben beim Erhitzen bzw. Calcinieren kontinuierlich Wasser ab. Das Kristallwasser wird vollständig bei 200°C entfernt, höhere Temperaturen führen zur Abspaltung von Wasser aus dem Hydroxidgerüst und von Kohlendioxid aus dem als übliches Anion enthaltenen Carbonat. Die Strukturen der Doppelschicht-Hydroxide werden bei diesem Vorgang abgebaut, die Röntgenbeugungsdiagramme zeigen nur breite und wenig charakteristische Linien für Periklas (MgO). Bedingt durch die unterschiedliche Zusammensetzung, auch bezüglich des Wassergehaltes, sind Linienverbreiterungen und -verschiebungen im Röntgenbeugungsdiagramm zu erklären.

Ab ca. 200°C wird mehr oder weniger kontinuierlich, falls anwesend, CO<sub>2</sub> und Wasser aus den zerfallenden Hydroxidschichten abgespalten, wobei um 400°C in einem DTA-Diagramm nochmals ein deutlich endothermer Peak auftritt (W.T. Reichle, "Chemtech" (Januar 1986), Seite 58). Bei dieser Calcinierung verringert sich das Schüttgewicht, das Porenvolumen nimmt zu und die spezifische Oberfläche vergrößert sich.

Überschreitet die Calcinierungstemperatur 600°C nicht wesentlich, so sind die Vorgänge reversibel: Das Mischoxid bildet unter Wasser- und Anionenaufnahme die Schichtverbindung zurück. Bei höheren Temperaturen geht das wenig geordnete Mischoxid schließlich in gut kristalline und weniger reaktive Produkte und letztlich in Spinell und MgO über.

In der EP-A-02 06 798 werden wasserunlösliche Pigmente, bestehend aus einem Komplex eines wasserunlöslichen anorganischen Substrats mit anionenaustauschenden Eigenschaften, insbesondere Magnesium oder Aluminium enthaltende Doppelschicht-Hydroxide, einem wasserlöslichen Farbstoff und einem anionischen amphiphilen Material, beschrieben. Bei dem amphiphilen Material handelt es sich praktisch um organische Fettsäuren oder deren Salze, sowie um sulfonierte organische Verbindungen. Als geeignetes Doppelschicht-Hydroxid wird hier beispielsweise synthetischer Hydrotalcit genannt, als wasserlösliche Farbstoffe beispielsweise anionische organische Farbstoffe. Nach dem hier beschriebenen Verfahren werden derartige wasserunlösliche Pigmente hergestellt, indem man das bereits vorgebildete Doppelschicht-Hydroxid, den Farbstoff und das amphiphile Material in einem flüssigen Medium, beispielsweise Wasser, miteinander in Kontakt bringt.

In einer Veröffentlichung von S. Miyata in "Clays and Clay Minerals", 28, Nr. 1, S. 50–56, 1980, werden physiko-chemische Eigenschaften von synthetischen Hydrotalciten, die eine typische Klasse der genannten Doppelschicht-Hydroxide darstellen, beschrieben. So wird die Chemisorption von Naphthol Gelb S – in Abhängigkeit des Stoffmengenverhältnisses von Aluminium zu Magnesium und Aluminium – bestimmt. Hierzu wird der zuvor synthetisierte Hydrotalcit in eine wäßrige Lösung des Farbstoffes eingebracht, der Feststoff abfiltriert und im Filtrat die Restmenge des Farbstoffes bestimmt.

Demgegenüber besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, neue wasserunlösliche Pigmente auf der Basis von Doppelschicht-Hydroxiden und wasserlöslichen Farbstoffen zur Verfügung zu stellen, die sich – verglichen mit denjenigen des Standes der Technik durch eine größere Stabilität gegenüber chemischen und physikalischen Einflüssen sowie durch eine höhere Belegungsdichte mit derartigen Farbstoffen auszeichnen.

Die vorliegende Erfindung betrifft demzufolge neue wasserunlösliche Pigmente auf der Basis von Doppelschicht-Hydroxiden und wasserlöslichen Farbstoffen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie erhalten werden durch Umsetzung von in situ sich bildenden Doppelschicht-Hydroxiden und wasserlöslichen anionischen Farbstoffen in wäßrigen oder wasserhaltigen Medien, wobei die in situ sich bildenden Doppelschicht-Hydroxide die allgemeine Formel (I)



aufweisen, worin

M<sup>II</sup> für mindestens ein zweiwertiges Metallkation,

M<sup>III</sup> für mindestens ein dreiwertiges Metallkation,

A für das Äquivalent eines Anions einer ein- oder mehrbasischen Säure,

1/6 ≤ x ≤ 1/2 und

0 ≤ m ≤ 1 steht.

Die erfindungsgemäßen Pigmente, die mit in situ sich bildenden Doppelschicht-Hydroxiden gewonnen werden, weisen gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Pigmenten, die durch Adsorption der Farbstoffe an bereits vorgebildete Doppelschicht-Hydroxide hergestellt werden, offensichtlich wesentliche strukturelle Unterschiede auf. Überraschenderweise wurde nämlich festgestellt, daß die Stabilität der erfindungsgemäßen Pigmente im Lichtechtheitstest und gegenüber Oxidationsmitteln deutlich größer ist, als bei den vergleichbaren gefärbten Doppelschicht-Hydroxid-Pigmenten des Standes der Technik. Zudem bedingt die Art der Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente, daß diese eine wesentlich größere Menge an anionischen Farbstoffen in die sich ausbildende Doppelschicht-Struktur einbauen, als die bekannten Pigmente des Standes der Technik. Diese Eigenschaft wird nachfolgend auch als "höhere Belegungsdichte" charakterisiert (siehe die Beispiele). Die vorstehend aufgezeigten Unterschiede sind umso überraschender, als eigentlich anzunehmen gewesen wäre, daß ein bereits vorgebildetes Doppelschicht-Hydroxid den Pigmenten die gleichen Eigenschaften verleihen sollte, wie ein in situ sich bildendes Doppelschicht-Hydroxid.



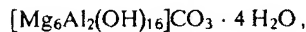
Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß in den Pigmenten das zweiwertige Metallkation ( $M^{II}$ ) ausgewählt ist aus Magnesium, Calcium, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium, während das dreiwertige Metallkation ( $M^{III}$ ) vorzugsweise aus Aluminium oder Chrom Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel besteht. Wenn vorstehend — im Zusammenhang mit der Erläuterung der allgemeinen Formel (I) — von mindestens einem zweiwertigen bzw. dreiwertigen Metallkation die Rede ist, so bedeutet dies, daß in derartigen Doppelschicht-Hydroxiden gegebenenfalls jeweils mehrere zweiwertige bzw. dreiwertige Metallkationen nebeneinander vorliegen können.

Prinzipiell kann auch das Anion (A) aus einer Fülle von ein- oder mehrbasischen Säuren ausgewählt werden. Erfindungsgemäß bevorzugte Anionen umfassen Hydroxid, Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat, Chlorat, Perchlorat, Carbonat, Sulfat, Thiosulfat, Wolframat, Chromat und Hexacyanoferrat sowie prinzipiell auch eine große Zahl organischer Anionen, beispielsweise Pikrate.

Alle genannten Variationsmöglichkeiten der zweiwertigen Metallkationen, der dreiwertigen Metallkationen und der Anionen sind prinzipiell aus R. Allmann (loc. cit.) bekannt.

Insbesondere bevorzugt sind Pigmente auf der Basis von in situ sich bildenden Doppelschicht-Hydroxiden, die ausgewählt sind aus Hydrotalcit, Zink/Aluminiumphase, Magaldrat und/oder Pyroaurit.

Hydrotalcit ist bekanntermaßen ein natürliches Mineral mit der Idealformel



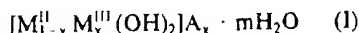
dessen Struktur von derjenigen des Brucits ( $Mg(OH)_2$ ) abgeleitet ist. Die Synthese von Hydrotalcit wird beispielsweise beschrieben in DE-C-33 06 822, DE-A- 33 46 943 und DE-A-15 92 126.

Die Auswahl der wasserlöslichen, anionischen Farbstoffe ist nicht kritisch, da prinzipiell alle kommerziell erhältlichen oder synthetisch herstellbaren wasserlöslichen anionischen Farbstoffe zur Herstellung von Pigmenten geeignet sind. Eine wesentliche Voraussetzung stellt jedoch der anionische Charakter der Farbstoffe dar, da neutral geladene oder positiv geladene Farbstoffe nur sehr geringe Affinität zu den genannten Doppelschicht-Hydroxiden aufweisen.

Bevorzugt sind jedoch wasserlösliche, organische, anionische Farbstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Anthrachinon- oder der Naphtholfarbstoffe. Beispielfhaft seien hierzu die folgenden Farbstoffe genannt: Alizarinrot S, Nitroso R, Acid Green 41 und Naphtholgelb S.

Zu derartigen wasserlöslichen, organischen, anionischen Farbstoffen zählen im Sinne der Erfindung auch sogenannte "optische Aufheller", wie sie in Waschmittel-Formulierungen üblicherweise Verwendung finden, beispielsweise das Dinatriumsalz der 4,4'-Bis-(1,3,5-triazinyl-(6)-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure (= BlankophorR BBH, Bayer AG) oder 4,4'-Distyrylbiphenyl-derivate (= TinopalR CBS-X, Ciba-Geigy AG).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der oben genannten, wasserunlöslichen Pigmente auf der Basis von Doppelschicht-Hydroxiden und wasserlöslichen Farbstoffen. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man in situ sich bildende Doppelschicht-Hydroxide und wasserlösliche anionische Farbstoffe in wäßrigen oder wasserhaltigen Medien miteinander umsetzt, wobei die in situ sich bildenden Doppelschicht-Hydroxide die allgemeine Formel (I)



aufweisen, worin für  $M^{II}$ ,  $M^{III}$ , A, x und m die vorstehend genannten Definitionen gelten.

Im Sinne der Erfindung bestehen zur Durchführung des Verfahrens — im Hinblick auf die in situ sich bildenden Doppelschicht-Hydroxide — prinzipiell zwei Möglichkeiten: Gemäß einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man hierbei von den entsprechenden, zuvor calcinierten Doppelschicht-Hydroxiden aus, deren Kristallstruktur ein fehlgeordnetes Mischoxid der genannten zwei- und dreiwertigen Metallkationen darstellt. Bei der Umsetzung mit den anionischen Farbstoffen in den genannten wäßrigen Medien bildet sich in situ aus dieser Mischoxid-Struktur die Struktur der Doppelschicht-Hydroxide zurück. Im Sinne der Erfindung werden hierzu bevorzugt solche calcinierten Doppelschicht-Hydroxide eingesetzt, die zuvor bei Temperaturen bis ca. 600°C calciniert wurden.

Diese erste Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist mithin dadurch gekennzeichnet, daß man zur in situ Bildung der Doppelschicht-Hydroxide der allgemeinen Formel (I) zuvor calcinierte Doppelschicht-Hydroxide der allgemeinen Formel (I) einsetzt. Diese zuvor calcinierten Doppelschicht-Hydroxide werden in Pulverform oder in Form einer wäßrigen Aufschlämmung, die gegebenenfalls auch polare organische Lösungsmittel enthalten kann, vorzugsweise unter Rühren mit einer Lösung der anionischen, organischen Farbstoffe in Kontakt gebracht. Anschließend wird der Feststoffanteil von der überstehenden Lösung abgetrennt. Hierbei ist es ohne Bedeutung, ob man zu einer Suspension der calcinierten Doppelschicht-Hydroxide eine Lösung von Farbstoffen gibt, oder zu einer Lösung von Farbstoffen eine Suspension der calcinierten Doppelschicht-Hydroxide gibt. Maßnahmen zur Abtrennung des Feststoffanteils, d. h. des gebildeten noch feuchten Pigments von der überstehenden Lösung, sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Beispielfhaft seien hier lediglich das Dekantieren oder Filtrieren genannt.

Die zweite Verfahrensvariante der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die Herstellung der Pigmente durch eine in-situ-Fällung (auch gelegentlich als flash- oder conti-Fällung bezeichnet) der Doppelschicht-Hydroxide in Gegenwart der anionischen Farbstoffe durchgeführt wird. Hierbei werden zu einer wäßrigen oder wasserhaltigen Lösung eines anionischen Farbstoffes die vorzugsweise wasserlöslichen Salze von Doppelschicht-Hydroxide bildenden Metallkationen in dem gewünschten stöchiometrischen Verhältnis zugegeben und durch Erhöhung des pH-Wertes die Doppelschicht-Hydroxide in Anwesenheit der wasserlöslichen anionischen



Farbstoffe gebildet. Die Umsetzung der sich in situ bildenden Doppelschicht-Hydroxide mit den anionischen Farbstoffen erfolgt mithin bei dieser Verfahrensvariante während der flash-Fällung im alkalischen Bereich, d. h. bei pH-Werten von  $> 7$ , vorzugsweise im pH-Bereich von 9 bis 13. Die Einstellung des wäßrigen oder wasserhaltigen Mediums auf den erwünschten pH-Wert erfolgt hierbei beispielsweise durch Zugabe der Hydroxide der genannten Metallkationen ( $M^{II}$ ) und ( $M^{III}$ ) oder durch Zugabe von Alkalimetallhydroxiden, wie Natriumhydroxid. Während der Umsetzung wird die sich bildende Suspension gerührt und der erhaltene Feststoffanteil — wie oben beschrieben — von der überstehenden Lösung abgetrennt. Die sogenannte flash-Fällung von Doppelschicht-Hydroxiden wird in der EP-A-02 07 811 allgemein beschrieben.

Die zweite Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist mithin dadurch gekennzeichnet, daß man zur in situ Bildung der Doppelschicht-Hydroxide der allgemeinen Formel (I) die vorzugsweise wasserlöslichen Salze der Metallkationen ( $M^{II}$ ) und ( $M^{III}$ ) einsetzt, wobei man den pH-Wert des wäßrigen oder wasserhaltigen Mediums auf alkalische Werte, vorzugsweise auf pH-Werte im Bereich von 9 bis 13, einstellt. Als wasserlösliche Salze der Metallkationen ( $M^{II}$ ) und ( $M^{III}$ ) kommen hierbei insbesondere die Salze der genannten Metallkationen mit den vorstehend definierten Anionen (A) in Betracht, jedoch können auch die Oxide oder Hydroxide dieser Metallkationen erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Vorzugsweise ist Wasser als Lösungsmittel, d. h. als wäßriges Medium, für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet.

Da sich jedoch insbesondere durch Anwesenheit polarer organischer Lösungsmittel die Löslichkeit der wasserlöslichen, anionischen Farbstoffe teilweise stark verbessern läßt, ist in vielen Fällen die Anwesenheit dieser Lösungsmittel bevorzugt, so daß die Bildung der Pigmente in Lösungsmittelgemischen aus Wasser und polaren organischen Lösungsmitteln durchgeführt wird, wobei letztere insbesondere kurzkettige Alkohole, vorzugsweise Methanol, Ethanol und/oder Propanol, umfassen, sowie Ketone und hier insbesondere Aceton. Die Mischungsverhältnisse von Wasser zu organischen Lösungsmitteln liegen hierbei in der Regel im Bereich von 5 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1 und insbesondere bei 1 : 1.

Die Temperatur der Umsetzung der in situ sich bildenden Doppelschicht-Hydroxide und Farbstoffe ist nicht kritisch. Vorzugsweise wird die Umsetzung bei Raumtemperatur durchgeführt, obwohl jede Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt der Lösungen geeignet ist. Durch die Anwendung von Druck kann die Temperatur des Lösungsmittels gegebenenfalls auch über den normalen Siedepunkt hinaus erhöht werden, sofern dies aus Gründen der Löslichkeit des Farbstoffes in besonderen Fällen erwünscht ist.

Im Anschluß an die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente können diese in einer besonderen Ausführungsform nach an sich bekannten Verfahren hydrophobiert werden. Dies geschieht insbesondere durch Zugabe von Natriumsalzen von Fettsäuren, wie prinzipiell aus der EP-A-02 06 798 für die dort beschriebenen wasserunlöslichen Pigmente bekannt ist.

Der Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente sind praktisch keine Grenzen gesetzt. Bevorzugt werden die Pigmente jedoch als Farbträger in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, Seifen, Kosmetika, Lacken, Anstrichmitteln, Lebensmitteln, Kunststoffen und Polymeren eingesetzt.

Da neben klassischen Farbstoffen mit Absorptionen im Bereich des sichtbaren Lichts auch ultraviolette Strahlung absorbierende Farbstoffe, beispielsweise optische Aufheller, eingesetzt werden können, ist es möglich, die erfindungsgemäß zur Verfügung gestellten Pigmente auch als Träger für optische Aufheller in Waschmitteln einzusetzen.

Insbesondere nach einer später erfolgten Hydrophobierung der erhaltenen Pigmente ist eine weiter verbesserte Stabilität gegenüber Licht und Oxidationsmitteln festzustellen.

Aus den nachfolgend beschriebenen Beispielen wird deutlich, daß die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente signifikant bessere physikalische Stabilitäten aufweisen als vergleichbare Pigmente, die aus der Literatur bekannt sind.

Zur Untersuchung der Lichtechtheit wurden die Pigmente mit Aluminiumoxid verrieben und mit Wasser zu einer streichfähigen Paste angedickt. Nach einer längeren Bestrahlungszeit mit einer Xenon-Lampe treten Farbunterschiede zu den nicht bestrahlten Stellen auf. Die erfindungsgemäßen Pigmente zeigen dabei eine deutlich geringere Aufhellung gegenüber Pigmenten des Standes der Technik.

Bei der Behandlung der Pigmente mit Oxidationsmitteln, wie Hypochlorit-Lösung, findet man ebenfalls eine deutlich erhöhte Farbstabilität der erfindungsgemäßen Pigmente im Vergleich zu den reinen Farbstofflösungen, was bei der Verwendung derartiger Pigmente in bleichmittelhaltigen Suspensionen, beispielsweise in flüssigen Waschmittel-Formulierungen, von besonderem Vorteil ist.

#### Beispiele

In den nachstehenden Beispielen werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

HT = Hydrotalcit

cal. HT = calcinierter Hydrotalcit,

flash HT = "flash"-gefällter Hydrotalcit.

Wenn nachstehend von "calcinierter Hydrotalcit" die Rede ist, so wird darunter generell ein Produkt verstanden, welches durch Erhitzen von handelsüblichem Hydrotalcit auf  $500^{\circ}\text{C}$  im Verlauf von 2 Stunden (Masseverlust ca. 40 Gew.-%) hergestellt wurde.

Unter dem Begriff "flash-gefällter Hydrotalcit" wird ein Produkt verstanden, welches durch in-situ Synthese des Hydrotalcits aus den entsprechenden Metallsalzen hergestellt wurde.

Die Beispiele 1 bis 6 betreffen die Herstellung von erfindungsgemäßen Pigmenten auf der Basis von in situ sich bildendem Hydrotalcit aus zuvor calciniertem Hydrotalcit sowie ferner deren Belegungsdichte mit unterschiedlichen anionischen Farbstoffen. Die Vergleichsbeispiele 1 und 2 zeigen entsprechende Werte für nichterfindungs-





gemäße Pigmente, die dem Stand der Technik entsprechen.

Die Beispiele 7 und 8 betreffen die Herstellung von erfindungsgemäßen Pigmenten auf der Basis von flash-gefälltem Hydrotalcit sowie deren Belegungsdichte. In den Beispielen 9 bis 11 wird die Herstellung erfindungsgemäßer Pigmente auf der Basis anderer, in situ sich bildender Doppelschicht-Hydroxide aufgezeigt.

Die Beispiele 12 bis 14 sowie Vergleichsbeispiel 3 betreffen die Lichtechtheit und Oxidationsstabilität der erfindungsgemäßen Pigmente, wiederum im Vergleich zu Pigmenten des Standes der Technik. In Beispiel 15 wird die Belegungsdichte von erfindungsgemäßen Pigmenten bei Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel und in Beispiel 16 die Herstellung von hydrophobierten, erfindungsgemäßen Pigmenten aufgezeigt.

#### Beispiel 1

50 ml einer wäßrigen Farbstofflösung enthaltend 1 g/l Alizarinrot S Hydrat wurden mit unterschiedlichen Mengen calcinierten Hydrotalcits versetzt und für 30 min bei 20°C gerührt. Nach dieser Zeit wurde die Suspension filtriert oder zentrifugiert und die Rest-Farbstoffkonzentration photometrisch bestimmt.

Die nachfolgende Tabelle 1 gibt die erhaltenen Restkonzentrationen an Farbstoff in der überstehenden Lösung wieder.

Tabelle 1

cal. HT (g/l)	Restkonz. (mg/l)	
1,04	782	
1,52	578	
2,02	377	
3,0	7	25
4,0	< 1	
5,0	< 1	

#### Beispiel 2

50 ml einer wäßrigen Farbstofflösung mit 2 g/l Alizarinrot S Hydrat wurden mit unterschiedlichen Mengen calcinierten Hydrotalcits versetzt und für 30 min bei 20°C gerührt. Nach dieser Zeit wurde die Suspension filtriert oder zentrifugiert und die Rest-Farbstoffkonzentration photometrisch bestimmt.

Die nachfolgende Tabelle 2 gibt die erhaltenen Daten wieder.

Tabelle 2

cal. HT (g/l)	Restkonz. (mg/l)	
2,0	1155	
4,0	637	
5,0	627	
5,6	184	
6,0	131	45
6,5	71	
7,0	13	
10,0	< 1	

#### Beispiel 3

50 ml einer wäßrigen Farbstofflösung enthaltend 1 g/l Nitroso-R-Salz wurden mit unterschiedlichen Mengen calcinierten Hydrotalcits versetzt und für 30 min bei 20°C gerührt. Nach dieser Zeit wurde die Suspension filtriert oder zentrifugiert und die Rest-Farbstoffkonzentration photometrisch bestimmt.

Die nachfolgende Tabelle 3 gibt die erhaltenen Daten wieder.



Tabelle 3

	cal. HT (g/l)	Restkonz. (mg/l)
5	1	674
	2	549
	3	493
	4	354
10	7	173
	10	75
	12	49
	14	26
	16	7
15	18	3
	20	< 2

Vergleichsbeispiel 1

- 20 50 ml einer wäßrigen Farbstofflösung enthaltend 1 g/l Alizarinrot S Hydrat wurden mit unterschiedlichen Mengen nicht calcinierten Hydrotalcits versetzt und für 30 min bei 20°C gerührt. Nach dieser Zeit wurde die Suspension filtriert oder zentrifugiert und die Rest-Farbstoffkonzentration photometrisch bestimmt. Die nachfolgende Tabelle 4 gibt die erhaltenen Daten wieder.

25 Tabelle 4

	nicht-cal. HT (g/l)	Restkonz. (mg/l)
30	2	803
	5	532
	6,5	410
	8	317
	10	7
35	12	7
	14	5
	16	< 1

Vergleichsbeispiel 2

- 40 50 ml einer wäßrigen Farbstofflösung enthaltend 1 g/l Nitroso-R-Salz wurden mit unterschiedlichen Mengen nicht calcinierten Hydrotalcits versetzt und für 30 min bei 20°C gerührt. Nach dieser Zeit wurde die Suspension filtriert oder zentrifugiert und die Rest-Farbstoffkonzentration photometrisch bestimmt. Die nachfolgende Tabelle 5 gibt die erhaltenen Daten wieder.

45 Tabelle 5

	nicht-cal. HT (g/l)	Restkonz. (mg/l)
50	20	549
	40	270
	60	131
	70	105
	80	84
55	90	68
	100	46

Beispiel 4

- 60 300 mg calciniertes Hydrotalcit wurden zu einer Lösung von 50 ml Alizarinrot S ( $c_0 = 2$  g/l) und 150 ml dest. Wasser gegeben und bei 20°C für 30 min gerührt. Nach dieser Zeit wurde photometrisch nach Filtration der Restgehalt an Farbstoff von 130 mg/l ermittelt. Die Belegungsdichte errechnet sich zu 0,86 mmol/g. Röntgenbeugungsdiagramm des getrockneten Produktes ( $\text{Cu K}\alpha$ ):

2 $\Theta$ (°)	11,60	23,21	34,94	39,30	46,59	60,77	62,06
65 d (Å)	7,62	3,83	2,57	2,29	1,95	1,52	1,49

Die tiefgefärbte Probe wurde bei 500°C für 2 h calciniert. Es blieb ein gräuliches Pulver zurück, der Massen-



verlust errechnete sich zu 60,6%. Das angefertigte Röntgendiffraktogramm zeigte die Linien für calcinierten Hydrotalcit.

Röntgenbeugungsdiagramm des calcinierten Produktes (Cu K $\alpha$ ):

2 $\Theta$ (°)	42,54	62,76	5
d (Å)	2,12	1,48	

Bestimmung der Belegungsdichte mit Nitroso-R-Salz: 150 mg calciniertes Hydrotalcit wurden zu einer Lösung aus 50 ml Nitroso-R-Salz — Lösung ( $c_0 = 1$  g/l) und 100 ml destilliertem Wasser gegeben und wie oben beschrieben weiter verfahren. Der Restgehalt an Farbstoff ergab 490 mg/l, die Belegungsdichte somit 0,45 mmol/g.

Röntgenbeugungsdiagramm des getrockneten Produktes (Cu K $\alpha$ ):

2 $\Theta$ (°)	11,58	23,16	35,06	39,14	48,42	60,62	61,75	15
d (Å)	7,64	3,84	2,56	2,30	1,96	1,52	1,49	

Beim Erhitzen auf 500°C verschwand auch bei diesem Pigment die Farbe. Es blieb ein weißes Produkt zurück.

#### Beispiel 5

50 ml einer wäßrigen Farbstofflösung enthaltend 1 g/l Acid Green 41 wurden mit unterschiedlichen Mengen calcinierten Hydrotalcits versetzt und für 30 min bei 20°C gerührt. Nach dieser Zeit wurde die Suspension filtriert oder zentrifugiert und die Rest-Farbstoffkonzentration photometrisch bestimmt.

Die nachfolgende Tabelle 6 gibt die erhaltenen Daten wieder.

Farbstoff: Acid Green 41

cal. HT (g/l)	Restkonz. (mg/l)	
0,40	670	
0,60	458	
1,40	54	
2,00	< 1	35
2,60	< 1	

#### Beispiel 6

50 ml einer wäßrigen Farbstofflösung enthaltend 1 g/l Naphtholgelb S wurden mit unterschiedlichen Mengen calcinierten Hydrotalcits versetzt und für 30 min bei 20°C gerührt. Nach dieser Zeit wurde die Suspension filtriert oder zentrifugiert und die Rest-Farbstoffkonzentration photometrisch bestimmt.

Die nachfolgende Tabelle 7 gibt die erhaltenen Daten wieder.

Farbstoff: Naphtholgelb S

cal. HT (g/l)	Restkonz. (mg/l)	
0,60	752	
1,40	572	50
2,00	415	
2,60	274	
3,40	152	
4,00	85	55

#### Beispiel 7

Es wird die Herstellung eines erfindungsgemäßen Pigments auf Basis von 10 mmol flash-gefälltem Hydrotalcit beschrieben, ausgehend von einer Lösung aus 15,4 g  $Mg(NO_3)_2 \times 6 H_2O$  (60 mmol) und 7,5 g  $Al(NO_3)_3 \times 9 H_2O$  in 500 ml Wasser. Die genannte Lösung wurde unter intensivem Rühren zu einer alkalischen Lösung gegeben, die 7,2 g Alizarinsulfonat (= Alizarinrot S Hydrat) enthielt. Dabei fiel ein intensiv gefärbter Niederschlag an. Nach Ende der Zugabe der Metallsalzlösung wurde noch für 2 h weitergerührt. In der abfiltrierten Mutterlauge konnte eine Konzentration an Alizarinsulfonat von nur 13,6 mg/l festgestellt werden. Danach errechnete sich die Belegungsdichte zu 1,18 g pro g Hydrotalcit bzw. 3,29 mmol/g.

#### Beispiel 8

Analog Beispiel 7 wurde zu der dort genannten Metallsalzlösung, die zusätzlich auch das Alizarinsulfonat



enthielt (Gesamtvolumen 3 l), eine Lösung aus 30 g 50%iger Natronlauge in 50 ml Wasser unter intensivem Rühren gegeben. Dabei entstand ebenfalls ein intensiv gefärbter Niederschlag. Photometrisch wurde eine Rest-Farbkonzentration von 135 mg/l ermittelt. Danach ergab sich eine Belegungsdichte von 1,11 g pro g Hydrotalcit, bzw. 3,09 mmol/g.

#### Beispiel 9

Analog Beispiel 1 wurden 50 ml einer wäßrigen Farbstofflösung mit 1,0 g/l Alizarinsulfonat mit 300,8 mg einer calcinierten Zn/Al-Phase (allgemeine Formel  $I = x = 0,18$ ;  $A = CD_3^{2-}$ ) — hergestellt durch Erhitzen einer Zn/Al-Phase auf 500°C im Verlauf von 2 Stunden, Masseverlust ca. 40 Gew.-% — gegeben und für 30 min bei 20°C gerührt. Nach dieser Zeit wurde die Suspension filtriert oder zentrifugiert und die Rest-Farbstoffkonzentration von 737 mg/l bestimmt. Die Belegungsdichte betrug somit 0,12 mmol/g.

#### Beispiel 10

Analog Beispiel 1 wurden 50 ml einer wäßrigen Farbstofflösung mit 1,0 g/l Alizarinsulfonat mit 299,6 mg calciniertem Magaldrat (Magaldrat =  $(Mg_{10}Al_5(OH)_{31}(SO_4)_2 \times nH_2O)$  — hergestellt analog Beispiel 9 — versetzt und für 30 min bei 20°C gerührt. Nach dieser Zeit wurde die Suspension filtriert oder zentrifugiert und die Rest-Farbstoffkonzentration photometrisch zu 784 mg/l bestimmt. Die Belegungsdichte errechnet sich zu 0,10 mmol/g.

#### Beispiel 11

Analog Beispiel 1 wurde zu einer Lösung mit 519,8 mg Alizarinsulfonat in 300 ml Wasser 5,01 g calcinierter Pyroaurit (Pyroaurit =  $(Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \times 4,5 H_2O)$  — hergestellt analog Beispiel 9 — gegeben und für 30 min bei 20°C gerührt. Nach dieser Zeit wurde die Suspension filtriert und die Rest-Farbstoffkonzentration photometrisch zu 429,6 mg bestimmt. Die Belegungsdichte ergibt sich zu 0,05 mmol/g.

#### Beispiel 12

Die erfindungsgemäßen Pigmente sowie Vergleichsmuster auf Basis von nicht calciniertem Hydrotalcit und Alizarinsulfonat wurden in 20%iger Konzentration mit Aluminiumoxid gemörsert und mit destilliertem Wasser zu einer streichfähigen Paste verrührt. Daraufhin wurden sie auf eine Aluminiumoxidfolie aufgebracht und bei Raumtemperatur trocknen gelassen. Parallel dazu wurden als Referenzproben wäßrige Farbstofflösungen auf den Aluminiumoxid-Träger aufgestrichen und ebenfalls getrocknet. Die Proben wurden mit einem "Sonnenlicht-Improvisator" im Tag/Nacht-Rhythmus bestrahlt. Als "Sonnenlicht-Improvisator" diente ein "Xenotest 150"-Gerät, System Cassella, Original Hanau, ausgerüstet mit einem Xenonbrenner Xe 1500 mit der nach DIN 54 004 vorgeschriebenen Farbtemperatur zwischen 5500 und 6500° K.

Bei den reinen Farbstofflösungen waren nach 4 h erste Farbunterschiede zu erkennen. Nach 6 h beobachtete man eine Aufhellung bei den Pigmenten auf der Basis von nicht calciniertem Hydrotalcit, während die erfindungsgemäßen Pigmente keinerlei Veränderungen zeigten.

Die Nitroso-R-Salz-Pigmente aller Proben verhielten sich prinzipiell entsprechend den Alizarinsulfonat-Beispielen, jedoch traten hier bereits bei kürzeren Belichtungszeiten Farbunterschiede auf. Bei der Referenzprobe (wäßrige Lösung der Farbstoffe) waren nach 1 h noch keine, jedoch nach 3 h deutliche Farbunterschiede zu erkennen. Bei den Pigmenten auf Basis von nicht calciniertem Hydrotalcit waren nach 1 h bereits geringe und nach 3 h deutlich erkennbare Farbunterschiede bemerkbar.

Bei den erfindungsgemäßen Pigmenten waren nach 1 h keine und nach 3 h nur sehr geringe Farbunterschiede sichtbar.

#### Beispiel 13

Die erfindungsgemäßen Pigmente sowie Vergleichsmuster auf Basis von nicht calciniertem Hydrotalcit — d. h. cal.HT sowie HT + Acid Green 41 und flash HT sowie HT + Alizarinsulfonat — wurden 20 %ig mit  $Al_2O_3$  und etwas Wasser zu einem Brei verrieben und in einer Dicke von ca. 1 mm auf eine  $Al_2O_3$ -Folie aufgebracht und an der Luft getrocknet. Danach wurden die Proben Xenonlicht (vgl. Beispiel 12) ausgesetzt. Mit einem Farbmeßgerät wurde die reflektierende Lichtintensität prozentual gegen einen Weißstandard ( $TiO_2$ , 100%) gemessen.

Dabei zeigten die erfindungsgemäßen Pigmente aus den Umsetzungen von calciniertem Hydrotalcit bzw. der flash-Fällung deutlich geringere Reflektionswerte als die vergleichbaren Proben der Umsetzungen mit nicht calciniertem Hydrotalcit. Ein eindeutiger Trend ist daher abzusehen: Die aus den Umsetzungen mit nicht-calciniertem Hydrotalcit erhaltenen Pigmente sind weniger farbstabil, da aus den Kurvenverläufen (Reflektionsintensität gegen Zeit) grundsätzlich größere Steigungen resultieren. Dies ist als Maß für die Aufhellung und somit für die geringere Lichtstabilität zu sehen.

Die nachfolgende Tabelle 8 gibt die erhaltenen Reflektionsdaten wieder.





Tabelle 8

Zeit (min)	Farbstoff: Acid Green 41 HT (%)	cal. HT (%)	Alizarinsulfonat HT (%)	flash HT (%)	5
0	37,0	25,5	49,9	43,0	
30	37,0	25,6	49,8	43,0	
90	38,3	26,0	51,1	43,5	10
150	37,5	26,7	51,7	43,8	
250	39,2	27,5	52,3	44,3	
330	39,3	27,4	53,0	44,4	
Steigung/10 <sup>-3</sup> % h <sup>-1</sup>	7,39	6,64	9,89	4,69	15

## Beispiel 14

Es wurden Suspensionen aus 75 mg der in Beispiel 4 genannten Pigmente in 25 ml destilliertem Wasser hergestellt und mit 2%iger Natriumhypochloritlösung versetzt. Eine Aufhellung der Pigmente zeigte sich erst nach 1 h; nach 1,5 h blieb noch eine geringe Rosafärbung zurück. 20

## Vergleichsbeispiel 3

Analog Beispiel 14 wurden entsprechende Suspensionen der Pigmente aus nicht calciniertem Hydrotalcit bereit und wie oben verfahren. 25

Nach 1 h waren die Pigmente bereits farblos.

## Beispiel 15

Jeweils 50 ml einer wäßrigen Alizarinsulfonat-Lösung mit der Konzentration von 1 g/l wurden mit 50 ml Methanol, 50 ml Isopropanol und 150 ml Methanol versetzt. Nach Zugabe von je 100 mg calciniertem Hydrotalcit wurde die Farbstoffkonzentration in den filtrierten Proben wie oben beschrieben bestimmt. 30

Die nachfolgende Tabelle 9 gibt die erhaltenen Daten der Belegungsdichte wieder.

Tabelle 9 35

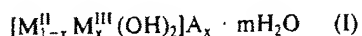
Wasser/Methanol	Belegungsdichte	
1 : 1	0,35 mmol/g	
1 : 3	0,26 mmol/g	
Wasser/Isopropanol	Belegungsdichte	40
1 : 1	0,74 mmol/g	

## Beispiel 16

Es wurden Suspensionen aus 100 mg der in Beispiel 4 beschriebenen Pigmente in 50 ml destilliertem Wasser hergestellt und mit einer Lösung aus 50 mg Natriumoleat in 50 ml Wasser versetzt. Nach 30 min Rühren bei 20°C wurden die Feststoffe abfiltriert und gewaschen. Die Feststoffe wurden erneut in Wasser suspendiert und mit ca. 1/10 der Flüssigkeitsmenge mit Öl versetzt. Nach dem Durchmischen der Proben und Separation waren die gesamten Feststoffanteile in der organischen Phase suspendiert. 45

## Patentansprüche 50

1. Wasserunlösliche Pigmente auf der Basis von Doppelschicht-Hydroxiden und wasserlöslichen Farbstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie erhalten werden durch Umsetzung von in situ sich bildenden Doppelschicht-Hydroxiden und wasserlöslichen anionischen Farbstoffen in wäßrigen oder wasserhaltigen Medien, wobei die in situ sich bildenden Doppelschicht-Hydroxide die allgemeine Formel (I) 55



aufweisen, worin 60

M<sup>II</sup> für mindestens ein zweiwertiges Metallkation,

M<sup>III</sup> für mindestens ein dreiwertiges Metallkation,

A für das Äquivalent eines Anions einer ein- oder mehrbasischen Säure,

1/6 ≤ x ≤ 1/2 und 65

0 ≤ m ≤ 1 steht.

2. Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M<sup>II</sup> ausgewählt ist aus Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn und Cd.



3. Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $M^{III}$  ausgewählt ist aus Al, Cr, Mn, Fe, Co und Ni.

4. Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A ausgewählt ist aus  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$  und  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ .

5. Pigmente nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die in situ sich bildenden Doppelschicht-Hydroxide ausgewählt sind aus Hydrotalcit, Zn/Al-Phase, Magaldrat und/oder Pyroaurit.

6. Pigmente nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen, anionischen Farbstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe der Anthrachinon- und der Naphtholfarbstoffe sowie der optischen Aufheller.

7. Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Pigmenten nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man in situ sich bildende Doppelschicht-Hydroxide und wasserlösliche anionische Farbstoffe in wäßrigen oder wasserhaltigen Medien miteinander umsetzt, wobei die in situ sich bildenden Doppelschicht-Hydroxide die allgemeine Formel (I) aufweisen.

8. Verfahren zur Herstellung der Pigmente nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man zur in situ Bildung der Doppelschicht-Hydroxide zuvor calcinierte Doppelschicht-Hydroxide der allgemeinen Formel (I) einsetzt.

9. Verfahren zur Herstellung der Pigmente nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man zur in situ Bildung der Doppelschicht-Hydroxide die vorzugsweise wasserlöslichen Salze der Metallkationen ( $M^{II}$ ) und ( $M^{III}$ ) einsetzt, wobei man den pH-Wert des wäßrigen oder wasserhaltigen Mediums auf alkalische Werte, vorzugsweise auf pH-Werte im Bereich 9 bis 13, einstellt.

10. Verfahren zur Herstellung der Pigmente nach Ansprüchen 7 bis 9 dadurch gekennzeichnet, daß man als wäßrige oder wasserhaltiges Medium Wasser oder Gemische von Wasser und polaren organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise kurzkettigen Alkoholen, einsetzt.

11. Verfahren zur Herstellung der Pigmente nach Ansprüchen 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Raumtemperatur durchführt.

12. Verfahren zur Herstellung der Pigmente nach Ansprüchen 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese nach an sich bekannten Verfahren hydrophobiert werden, insbesondere durch Zugabe von Natriumsalzen von Fettsäuren.

13. Verwendung der Pigmente nach Ansprüchen 1 bis 6 als Farbträger in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, Seifen, Kosmetika, Lacken, Anstrichmitteln, Lebensmitteln, Kunststoffen und Polymeren.

14. Verwendung der Pigmente nach Ansprüchen 1 bis 6 als Träger von optischen Aufhellern in Waschmitteln.



## Description

The present invention relates to water-insoluble pigments on the basis of double-layer-hydroxides and water-soluble dyestuffs, a process for their manufacture and their  
5 use.

Double-layer hydroxides are known in the literature, for example from R.Allmann, "Chimia" 24 (1970), pages 99ff. Chemically they represent mixed basic hydroxy salts of di- and trivalent metal cations.

Natural and synthetic double-layer-hydroxides continuously emit water on heating  
10 or calcination. The water of crystallisation is completely removed at 200<sup>0</sup>C, higher temperatures lead to splitting of water from the hydroxide structure, and carbon dioxide from the carbonate contained as the typical anion. The structures of the double-layer hydroxides are decomposed during this procedure, and the X-ray diffraction diagrams show only broad and not very characteristic lines for Periclase (MgO). As a result of the  
15 different composition, and also with reference to the water content, broadening of lines and displacements of lines are to be explained in the X-ray diffraction diagram.

From about 200<sup>0</sup>C, CO<sub>2</sub> and water if present are split off more or less continuously from the decomposing hydroxide layers, wherein a clearly endothermic peak occurs again at 400<sup>0</sup>C in a DTA-diagram (W.T.Reichle, "Chemtech" (January  
20 1986), page 58). During this calcination the bulk weight decreases, the pore volume increases, and the specific surface becomes enlarged.

If the temperature of calcination does not substantially exceed 600<sup>0</sup>C, then the procedures are reversible: The mixed oxide when taking up water and anions again forms the layer compound. At higher temperatures the mostly disordered mixed oxide finally  
25 changes into highly crystalline and less reactive products and finally into Spinel and MgO.

Described in EP-A-02 06 798 are water-insoluble pigments, consisting of a complex of a water-insoluble inorganic substrate with anion-exchange properties, particularly magnesium- or aluminium-containing double-layer hydroxides, a water-  
30 soluble dyestuff, and an anionic amphiphilic material. The amphiphilic material relates in practice to organic fatty acids or their salts, as well as to sulphonated organic compounds.

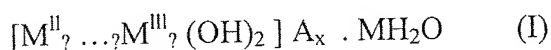


In this case, a suitable double-layer-hydroxide is, for example, synthetic hydrotalcite, and anionic organic dyestuffs are named as water-soluble dyestuffs. Water-insoluble pigments of that type are manufactured by the process described here, in that the already pre-formed double-layer-hydroxide, the dyestuff and the amphiphilic material in a liquid medium, for example water, are brought into contact with each other.

In a publication by S.Miyata in "Clays and Clay Minerals", 28, No.1, pages 50-56, 1980) physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites are described, which represent a typical class of the named double-layer- hydroxides. Thus the chemisorption of Naphthol Yellow S is determined - in dependence of the substance quantity relationship of aluminium to magnesium and aluminium. The previously synthesised hydrotalcite is introduced to an aqueous solution of the dyestuff for this purpose, the solid material filtered off, and the residual quantity of the dyestuff determined in the filtrate.

In contrast thereto, the object of the present invention consists of making new water-insoluble pigments available, on the basis of double-layer-hydroxides and water-soluble dyestuffs, which in comparison to those in the Prior Art, are characterised by a greater degree of stability against chemical and physical influences, as well as by a higher density of coverage with dyestuffs of this type.

The present invention consequently relates to new water-insoluble pigments on the basis of double-layer-hydroxides and water-soluble dyestuffs, which are characterised in that they are obtained by the reaction of in-situ formed double-layer- hydroxides and water-soluble anionic dyestuffs in aqueous or water-containing media, wherein the double-layer-hydroxides formed in-situ have the general formula (I)



in which  $M^{II}$  stands for at least a divalent metal cation

$M^{III}$  stands for at least a trivalent metal cation

A for the equivalent of an anion of a mono- or polybasic acid,

$1/6 \leq x$  and

$0 \leq m \leq 1$

The pigments in accordance with the invention which are recovered by the double-layer-





hydroxides formed in-situ obviously have substantial structural differences in contrast to pigments known in the Prior Art which are manufactured by adsorption of the dyestuffs on already pre-formed double-layer-hydroxides. Surprisingly it was actually found that the stability of the pigments in accordance with the invention in a light-fastness test and with respect to oxidation agents is clearly greater than in comparative dyed double-layer-hydroxide pigments of the Prior Art. In addition, the type of manufacture of the pigments in accordance with the invention ensures that they have a substantially larger quantity of anionic dyestuffs incorporated in the self-forming double-layer-structure, than the known pigments of the Prior Art. This property is also characterised hereinunder as a "higher coating density" (see Examples). The differences demonstrated above are even more surprising as it would actually have been assumed that an already pre-formed double-layer-hydroxide confers on the pigments the same properties as a double-layer-hydroxide formed in-situ.

A preferred embodiment of the present invention is that the divalent metal cation ( $M^{II}$ ) is selected from magnesium, calcium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc and cadmium in the pigments, whereas the trivalent metal cation ( $M^{III}$ ) preferably consists of aluminium or chromium, manganese, iron, cobalt and nickel. If - in connection with the explanation of the general formula (I) - at least one divalent or trivalent metal cation has been discussed above, then this signifies that in double-layer-hydroxides of this type optionally several divalent and trivalent metal cations can be present next to each other.

In principle the anion (A) can also be selected from mono- or poly-basic acids. Anions preferred in accordance with the invention include hydroxide, chloride, bromide, iodide, nitrate, chlorate, per-chlorate, carbonate, sulphate, thiosulphate, tungstate, chromate and hexacyanoferrate, as well as, in principle also a large number of organic anions, picrate for example.

All named possible variations of the divalent metal cations, the trivalent metal cations and anions are known in principle from R.Allmann (loc. cit).

Particularly preferred are pigments on the basis of double-layer-hydroxides formed in-situ, which are selected from hydrotalcite, zinc/aluminium phase, Magaldrate and/or Pyro-aurite.

Hydrotalcite is known to be a natural mineral with the ideal formula



$[\text{Mg}_6 \text{Al}_2(\text{OH})_{16}] \text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

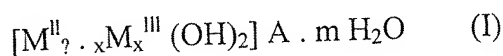
whose structure is derived from that of Brucite  $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ . The synthesis of hydrotalcite is described, for example, in DE-C-33 06 822, DE-A-33 46 943 and DE-A-15 92 126.

The selection of the water-soluble, anionic dyestuffs is not critical, as in principle all commercially available or synthetically producible water-soluble anionic dyestuffs are suitable for the manufacture of pigments. The anionic character of the dyestuffs, however, represents a vital prerequisite, as neutrally charged or positively charged dyestuffs have only very low affinity to the named double-layer-hydroxides.

Water-soluble, organic, anionic dyestuffs are preferred however, as selected from the group of anthraquinone- or naphthol dyestuffs. Named in this connection are the following dyestuffs: alizarine red S, nitroso R acid green 41 and naphthol-yellow S.

These water-soluble, organic, anionic dyestuffs also include, in the sense of the invention, so-called "optical brighteners" such as typically used in detergent formulations, for example the disodium salt of 4,4'-bis-(1,3,5-triazinyl(6)-amino)- stilbene-2,2-disulphonic acid (= Blankophor R BBH, Bayer AG) or a 4,4'-distyryl biphenyl-derivatives (= Tinopal CBS-X, Ciba-Geigy AG).

The present invention also relates to a process for manufacturing the above named water-insoluble pigments on the basis of double-layer-hydroxides and water-soluble dyestuffs. This process is characterised in that in-situ formed double-layer-hydroxides and water-soluble anionic dyestuffs are reacted together in aqueous or water-containing media, wherein the in-situ formed, double-layer-hydroxides have the general formula (I)



in which the previously named definitions are valid for  $\text{M}^{\text{II}}$ ,  $\text{M}^{\text{III}}$ , A, x and m.

In principle two possibilities exist for carrying out the process in the sense of the invention - in view of the in-situ formed double-layer- hydroxides: according to a first embodiment of the inventive process, the starting point in this case is the corresponding, previously calcined double-layer-hydroxides, whose crystal structure represents a disordered mixed oxide of the named di- and trivalent metal cations. During the reaction with the anionic dyestuffs in the named aqueous media, there is re-formed in-situ from this mixed oxide structure, the structure of the double-layer-hydroxides. In this connection, such calcined double-layer- hydroxides which were previously calcined at



temperatures up to about 600°C are preferably used in terms of the invention.

The first embodiment of the inventive process is consequently characterised in that previously calcined double-layer-hydroxides of the general formula (I) are used for forming in-situ the double-layer-hydroxides of the general formula (I). These previously  
5 calcined double-layer hydroxides in powder form or in the form of an aqueous slurry, which can optionally also contain polar organic solvents, are brought into contact preferably with stirring with a solution of the anionic, organic dyestuffs. Subsequently the solid portion of the supernatant solution is separated off. In this connection it is not important whether a solution of dyestuffs is added to a suspension of the calcined double-  
10 layer-hydroxides, or whether a suspension of the calcined double-layer-hydroxides is added to a solution. Methods for separation of the solid portion, i.e. the still moist formed pigment from the supernatant solution are known to the person skilled in the art in principle. Only decanting or filtration are named here for example.

The second process variation of the present invention consists of the manufacture  
15 of the pigments carried out through an in-situ precipitation (also occasionally termed flash- or conti-precipitation) of the double-layer-hydroxides in the presence of the anionic dyestuffs. In this connection added to an aqueous or water-containing solution of an anionic dyestuff are the preferably water-soluble salts of double-layer-hydroxide forming metal cations in the desired stoichiometric proportion, and by raising the pH, the double-  
20 layer-hydroxides in the presence of the water-soluble anionic dyestuffs are formed. The reaction of the in-situ formed double-layer hydroxides with the anionic dyestuffs consequently takes place in this process variation during the flash-precipitation in the alkaline range, i.e. at pH values > 7, preferably in the range of 9 to 13. The adjustment of the aqueous or water-containing medium to the desired pH takes place hereby for  
25 example by the addition of the hydroxide of the named metal cations ( $M^{II}$ ) and ( $M^{III}$ ) or by the addition of alkali metal hydroxides such as sodium hydroxides. The suspension formed during the reaction is stirred and the solid portion obtained - as described above - is separated from the supernatant solution. The so-called flash-precipitation of double-layer-hydroxides is described in EP-A- 02 07 811.

30 The second embodiment of the inventive process is consequently characterised in that for the in-situ formation of the double-layer-hydroxides of the general formula (I) the



preferably water-soluble salts of the metal cations ( $M^{II}$ ) and ( $M^{III}$ ) are used, wherein one adjusts the pH of the aqueous or water-containing medium to alkaline values preferably to the range of 9 to 13. Water-soluble salts of the metal cations ( $M^{II}$ ) and ( $M^{III}$ ) are particularly the salts of the named metal cations with the previously defined anions (A) but however the oxides or hydroxides of these metal cations can also be used in accordance with the invention.

Water is preferably suitable as a solvent, i.e. as an aqueous medium for the process in the embodiment of the invention.

However, since due to the presence of polar organic solvents, the solubility of the water-soluble anionic dyestuffs can be partially strongly improved, the presence of these solvents is preferred in many cases, so that the formation of the pigments is carried out in solvent mixtures of water and polar organic solvents, the latter of which particularly include short-chain alcohols, preferably methanol, ethanol and/or propanol, as well as ketones, and in particular here acetone. The mixture ratio of water to organic solvents is generally in the range of 5 : 1 to 1 : 5, preferably in the range of 1 : 3 to 3 : 1, and particularly at 1 : 1.

The temperature of the reaction of the double-layer-hydroxides formed in-situ and dyestuffs is not critical. The reaction is preferably carried out at room temperature, although each temperature between the melting point and boiling point of the solutions is suitable. Optionally through the application of pressure, the temperature of the solvent can also be elevated above the normal boiling point, as far as it is desirable in special cases on the grounds of the solubility of the dyestuffs.

In connection with the manufacture of the pigments according to the invention, these can be rendered hydrophobic in a separate embodiment according to processes known per se. This takes place particularly by the addition of sodium salts of fatty acids, which in principle is known from EP-A-02 06 798 for the water-insoluble pigments described therein.

Virtually no limits are set for the application of the pigments in accordance with the invention. The pigments however are preferred as colour carriers in detergents, rinsing and cleaning agents, soaps, cosmetics, lacquers, surface coating agents, foodstuffs, plastics and polymers.





As in addition to classical dyestuffs with absorptions in the region of visible light, dyestuffs absorbing ultra-violet radiation can also be used, for example optical brighteners, it is possible that the pigments made available in accordance with the invention can also be used as carriers for optical brighteners in detergents.

5 In particular after subsequent hydrophobing of the pigments obtained, it can be established that there is improved stability with respect to light and oxidising agents.

From the following described Examples it is clear that the pigments manufactured in accordance with the invention, have better physical stability than comparable pigments which are known in the literature.

10 In order to investigate light fastness, the pigments were ground with aluminium oxide and thickened to a spreadable paste with water. After a lengthy period of radiation with a xenon-lamp, colour differences occurred on the non-radiated places. The inventive pigments thus show a clearly lower degree of brightening compared to pigments in the Prior Art.

15 When treating the pigments with oxidising agents, such as hypochlorite solution, a clearly enhanced colour stability of the pigments in accordance with the invention is also found, in comparison to pure dyestuff solutions, which is of particular advantage when applying pigments of that type in suspensions containing bleaching agents, for example in liquid detergent formulations.

20

#### Examples

The following abbreviations are used in the following Examples:

HT = hydrotalcite

Cal. HT = calcined hydrotalcite

25 Flash HT = "flash" precipitated hydrotalcite

If below the discussion relates to "calcined hydrotalcite, in general this is a product which was manufactured by heating commercial hydrotalcite to 500°C in the course of 2 hours (mass lost about 40% by weight).

30

The term "flash-precipitated hydrotalcite" is understood to be a product which was produced by in-situ synthesis of the hydrotalcite from the corresponding metal salts.



Examples 1 to 6 relate to the manufacture of pigments in accordance with the invention, on the basis of in-situ formed hydrotalcite from previously calcined hydrotalcite, and also their covering density with different anionic dyestuffs. Comparative Examples 1 and 2 show corresponding values for pigments not in accordance with the invention, which correspond to the Prior Art.

Examples 7 and 8 concern the manufacture of pigments in accordance with the invention on the basis of flash-precipitated hydrotalcite, as well as their covering density. Demonstrated in Examples 9 to 11 is the manufacture of pigments in accordance with the invention on the basis of other in-situ forming double-layer-hydroxides.

Examples 12 to 14 as well as comparative Example 3 relate to light fastness and oxidation stability of the pigments in accordance with the invention, again in comparison to pigments in Prior Art. Demonstrated in Example 15 is the covering density of pigments in accordance with the invention when employing different solvents, and in Example 16, the manufacture of pigments in the embodiment of the invention which have been rendered hydrophobic is demonstrated.

#### Example 1

50 ml of an aqueous dye solution with 1 g/l Alizarine red S hydrate was mixed with different quantities of calcined hydrotalcite and stirred for 30 min at 20°C. After this period of time the suspension was filtered or centrifuged and the residual dyestuff concentration determined photometrically.

The following Table 1 reproduces the residual dyestuff concentrations obtained in the supernatant solution.

Table 1

	Cal. HT (g/l)	Residual conc. (mg/l)
	1.04	782
	1.52	578
	2.02	377
	3.0	7
	4.0	< 1
	5.0	< 1



## Example 2

50 ml of an aqueous dye solution with 2 g/l Alizarine red S hydrate was mixed with different quantities of calcined hydrotalcite and stirred for 30 min at 20°C. After this period of time the suspension was filtered or centrifuged and the residual dyestuff concentration determined photometrically.

The following Table 2 reproduces the data obtained.

Table 2

	Cal. HT (g/l)	Residual conc. (mg/l)
10	2.0	1155
	4.0	637
	5.0	627
	5.6	184
15	6.0	131
	6.5	71
	7.0	13
	10.0	< 1

## Example 3

50 ml of an aqueous dye solution with 1 g/l Nitroso-R-salt was mixed with different quantities of calcined hydrotalcite and stirred for 30 min at 20°C. After this period of time the suspension was filtered or centrifuged and the residual dyestuff concentration determined photometrically.

The following Table 3 reproduces the data obtained.



Table 3

	Cal. HT (g/l)	Residual conc. (mg/l)
	1	674
	2	549
5	3	493
	4	354
	7	173
	10	75
	12	49
10	14	26
	16	7
	18	3
	20	< 2

Comparative Example 1

50 ml of an aqueous dye solution with 1 g/l Alizarine red S hydrate was mixed with different quantities of non-calcined hydrotalcite and stirred for 30 min at 20°C. After this period of time the suspension was filtered or centrifuged and the residual dyestuff concentration determined photometrically.

The following Table 4 reproduces the data obtained.

Table 4

	Non-cal. HT (g/l)	Residual conc. (mg/l)
	2	803
	5	532
25	6.5	410
	8	317
	10	7
	12	7
	14	5
30	16	< 1





### Comparative Example 2

50 ml of an aqueous dye solution with 1 g/l Nitroso-R-salt was mixed with different quantities of non-calcined hydrotalcite and stirred for 30 min at 20°C. After this period of time the suspension was filtered or centrifuged and the residual dyestuff concentration determined photometrically.

The following Table 5 reproduces the data obtained.

Table 5

	Non-cal. HT (g/l)	Residual conc. (mg/l)
10	20	549
	40	270
	60	131
	70	105
	80	84
15	90	68
	100	46

### Example 4

300 mg calcined hydrotalcite was added to a solution of 50 ml Alizarine red S ( $c_0 = 2$  g/l) and 150 ml dist. water, and stirred for 30 min at 20°C. After this period of time following filtration, the residual concentration of dyestuff of 130 mg/l was determined photometrically. The covering density was calculated as 0.86 mmol/g

X-ray diffraction diagram of the dried product (Cu  $K_\alpha$ ) :

25

$2\theta (^{\circ})$	11.60	23.21	34.94	39.30	46.59	60.77	62.06
$d (\text{\AA})$	7.62	3.83	2.57	2.29	1.95	1.52	1.49

The deeply coloured specimen was calcined for 2 h at 500°C. A greyish powder was left, the loss in mass was calculated as 60.6%. The prepared X-ray diffraction diagram showed the lines for calcined hydrotalcite.



X-ray diffraction diagram of the calcined product (Cu K<sub>a</sub>):

	2 $\Theta$ (°)	42.54	62.76
5	d (Å)	2.12	1.48

Determination of the covering density with Nitroso-R-salt : 150 mg calcined hydrotalcite was added to a solution of 50 ml Nitroso-R-salt - solution ( $c_0 = 1$  g/l) and 100 ml distilled water, and further processed as described above. The residual content of  
10 dyestuff was 490 mg/l, the covering density was thus 0.45 mmol/g.

X-ray diffraction diagram of the dried product (Cu K<sub>a</sub>):

	2 $\Theta$ (°)	11.58	23.16	35.06	39.14	48.42	60.62	61.75
15	d (Å)	7.64	3.84	2.56	2.30	1.96	1.52	1.49

Also with this pigment the colour disappeared when heated to 500°C. A white product was left.

20

#### Example 5

50 ml of an aqueous dye solution containing with 1 g/l Acid Green 41 was mixed with different quantities of calcined hydrotalcite and stirred for 30 min at 20°C. After this period of time the suspension was filtered or centrifuged and the residual dyestuff concentration determined photometrically.

25

The following Table 6 reproduces the data obtained.



Dyestuff: Acid Green 41

	Cal. HT (g/l)	Residual conc. (mg/l)
	0.40	670
	0.60	458
5	1.40	54
	2.00	< 1
	2.60	< 1

Example 6

10 50 ml of an aqueous dye solution with 1 g/l Naphthol yellow S was mixed with different quantities of calcined hydrotalcite and stirred for 30 min at 20°C. After this period of time the suspension was filtered or centrifuged and the residual dyestuff concentration determined photometrically.

The following Table 7 reproduces the data obtained.

15

Dyestuff: Naphthol yellow S

	Cal. HT (g/l)	Residual conc. (mg/l)
	0.60	752
	1.40	572
20	2.00	415
	2.60	274
	3.40	152
	4.00	85

25

Example 7

The manufacture of a pigment in accordance with the invention is described, on the basis of 10 mmol flash-precipitated hydrotalcite, starting with a solution of 15.4 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  (60 mmol) and 7.5 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$  in 500 ml water. The named solution was added to an alkaline solution containing 7.2 g Alizarine sulphonate (=

30 Alizarine red S hydrate) with intensive stirring. An intensely coloured precipitate resulted. Stirring continued for a further 2 h after the end of the addition of the metal salt



solution A concentration of Alizarine sulphonate of only 13.6 mg/l could be determined in the filtered- off mother liquor. Subsequently the covering density could be calculated as 1.18 g per g of hydrotalcite, or 3.29 mmol/g.

5

#### Example 8

Analogous to Example 7, added to the metal salt solution named therein, which additionally also contained the Alizarine sulphonate (total volume 3 l), with intensive stirring, was a solution of 30 g 50% caustic soda liquor in 50 ml water. There resulted likewise an intensively coloured precipitate. A residual dye concentration of 135 mg/l was determined photometrically. Subsequently it gave a covering density of 1.11 g per g of hydrotalcite, which is 3.09 mmol/g.

10

#### Example 9

Analogous to Example 1, 50 ml of an aqueous dye solution with 1.0 g/l Alizarine sulphonate was mixed with 300.8 mg of a calcined Zn/Al-phase (general formula I ,  
- x - 0.18;  $A = CD_3^2$ ) - manufactured by heating a Zn/Al-phase to 500°C in the course of 2 hours, loss of mass about 40 % by weight - and stirred for 30 min at 20°C. After this period of time the suspension was filtered or centrifuged and the residual dyestuff concentration of 737 mg/l was determined. The covering density thus amounted to D,12 mmol/g.

20

#### Example 10

Analogous to Example 1, 50 ml of an aqueous dye solution with 1.0 g/l Alizarine sulphonate was mixed with 299.6 mg calcined Magaldrate (Magaldrate =  
(Mg<sub>10</sub>Al<sub>5</sub>(OH)<sub>31</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> x nH<sub>2</sub>O - manufactured analogous to Example 9 - and stirred for 30 min at 20°C. After this period of time the suspension was filtered or centrifuged and the residual dye concentration determined photometrically at 784 mg/l. The covering density was calculated as D, 10 mmol/g.

30





### Example 11

Analogous to Example 1, 5.01 g calcined Pyroaurite ( Pyroaurite =  $(\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}) \text{CO}_3 \times 4.5 \text{H}_2\text{O}$  - manufactured analogous to Example 9 - was added to a solution with 519.8 mg Alizarine sulphonate in 300 ml water, and stirred for 30 min at 20°C. After this period of time the suspension was filtered and the residual dye concentration was determined photometrically at 429.6 mg. The covering density is 0.05 mmol/g.

### Example 12

The pigments in accordance with the invention as well as comparative samples on the basis of non-calcined hydrotalcite and Alizarine sulphonate in a 20% concentration were ground in a mortar with aluminium oxide, and stirred with distilled water to form a spreadable paste. Then, they were applied to an aluminium oxide foil and allowed to dry at room temperature. Parallel to this, as reference samples, aqueous dye solutions were spread on the aluminium oxide carrier, and also dried. The samples were irradiated with a "sunlight improviser" in a day/night rhythm. A "xenotest 150" apparatus, System Cassella, Original Hanau served as a "sunlight improviser", equipped with a xenon burner Xe 1500 with the colour temperature between 5500 and 6500°K as prescribed according to DIN 54 004.

With the pure dyestuff solutions, colour differences could first be recognised after 4 h. After 6 h it was possible to see a lightening of the pigments on the basis of non-calcined hydrotalcite, whilst the pigments in accordance with the invention showed no kind of alterations.

The Nitroso-R-salt pigments of all samples behaved in principle corresponding to the Alizarine sulphonate Examples, but however colour differences already occurred even after short exposure times. With the reference sample (aqueous solution of the dyestuffs) no colour differences could be recognised after 1 h, but however after 3 h, there were clear colour differences. With the pigments on the basis of non-calcined hydrotalcite, slight colour differences were already distinguishable after 1 h, and they were clearly visible after 3 h.

With the pigments in accordance with the invention no colour differences were



visible after 1 h, and only very slight ones after 3 h.

### Example 13

The pigments in accordance with the invention as well as comparative samples on  
5 the basis of non-calcined hydrotalcite - i.e. cal. HT + Acid Green 41 and flash HT as well  
as HT + Alizarine sulphonate, were 20% ground to a paste with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and a little water,  
and applied in a thickness of about 1 mm on an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foil, and air-dried. After this the  
samples were exposed to xenon light (compare Example 12). The percentage reflective  
light intensity was measured with a colour measuring device, against a white standard  
10 ( $\text{TiO}_2$ , 100%).

The pigments in accordance with the invention from the reactions of calcined  
hydrotalcite and the flash-precipitation, showed clearly smaller reflection values than the  
comparative samples of the reactions with non-calcined hydrotalcite. An unequivocal  
trend is therefore distinguishable: the pigments obtained from the reactions with non-  
15 calcined hydrotalcite, are less colour stable, because fundamentally larger gradients result  
in the course of the curves (reflection intensity plotted against time). This can be seen as a  
measure of the lightening and thereby for the lower light stability.

The following Table 8 reproduces the reflection data obtained.



Table 8

Time (min)	Dyestuff Acid Green 41		Alizarine sulphonate	
	HT (%)	cal.HT (%)	HT (%)	flash HT (%)
0	37.0	25.5	49.9	43.0
30	37.0	25.6	49.8	43.0
90	38.3	26.0	51.1	43.5
150	37.5	26.7	51.7	43.8
250	39.2	27.5	52.3	44.3
330	39.3	27.4	53.0	44.4
Gradient/ $10^{-3}\% \text{ h}^{-1}$	7.39	6.64	9.89	4.69

#### Example 14

Suspensions of 75 mg of the pigments named in Example 4 were prepared in 25 ml distilled water and mixed with 2% sodium hypochlorite solution. A lightening of the pigments was first visible after 1 h, and a slight pink colouration remained after 1.5 h.

#### Comparative Example 3

Corresponding suspensions of the pigments were prepared analogous to Example 14, using non-calcined hydrotalcite, and processed as above.

The pigments were already colourless after 1 h.

#### Example 15

50 ml of an aqueous Alizarine sulphonate solution with the concentration of 1 g/l was mixed respectively with 50 ml methanol, 50 ml isopropanol and 150 ml methanol. After an addition of 100 mg calcined hydrotalcite, the dye concentration of the filtered



samples was determined as described above.

The following Table 9 reproduces the covering density data obtained.

Table 9

5	Water/methanol	covering density
	1 : 1	0.35 mmol/g
	1 : 3	0.26 mmol/g
	Water/isopropanol	covering density
	1 : 1	0.74 mmol/g

10

Example 16

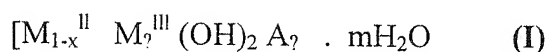
Suspensions of 100 mg of the pigments described in Example 4 were prepared in 50 ml distilled water, and mixed with a solution of 50 mg sodium oleate in 50 ml water. After stirring for 30 min at 20°C the solid material was filtered off and washed. The solid  
15 material was again suspended in water and mixed with oil to about 1/10 of the quantity of liquid. After mixing the samples thoroughly, and separation, the total solid portions were suspended in the organic phase.





### Claims

1. Water-insoluble pigments on the basis of double-layer-hydroxides and water-soluble dyestuffs, **characterised in that** they are obtained by reacting in-situ formed  
5 double-layer-hydroxides and water-soluble anionic dyestuffs in aqueous or water-containing media, wherein the double-layer-hydroxides formed in-situ have the general formula (I)



10

in which

$M^{II}$  stands for at least one divalent metal cation,

$M^{III}$  stands for at least one trivalent metal cation,

A for the equivalent of an anion of a mono- or polybasic acid,

15

$$1/6 \leq x \leq 1/2 \text{ and}$$

$$0 \leq m \leq 1$$

20

2. Pigments according to Claim 1, characterised in that  $M^{II}$  is selected from Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Cd.

3. Pigments according to Claim 1, characterised in that  $M^{III}$  is selected from Al, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni.

4. Pigments according to Claim 1, characterised in that A is selected from Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>,  
25 I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>

5. Pigments according to Claims 1 to 4 characterised in that the double-layer-hydroxides formed in-situ are selected from hydrotalcite, Zn/Al-phase, Magaldrate and/or Pyro-aurite.

30



6. Pigments according to Claims 1 to 4, characterised in that the water-soluble anionic dyestuffs are selected from the group of anthraquinone- and naphthol dyestuffs as well as optical brighteners.
- 5 7. Process for manufacturing water-insoluble pigments according to Claims 1 to 6, characterised in that in-situ formed double-layer-hydroxides and water-soluble anionic dyestuffs are reacted together in aqueous or water-containing media, wherein the in-situ formed double-layer-hydroxides have the general formula (I).
- 10 8. Process for manufacturing the pigments according to Claim 7, characterised in that for in-situ formation of the double-layer-hydroxides, previously calcined double-layer-hydroxides of the general formula (I) are used.
- 15 9. Process for manufacturing the pigments according to Claim 7, characterised in that for in-situ formation of the double-layer hydroxides, the preferably water-soluble salts of metal cations ( $M^{II}$ ) and ( $M^{III}$ ) are used, wherein one adjusts the pH of the aqueous or water-containing medium to alkaline values, preferably to pH values in the range of 9 to 13.
- 20 10. Process for manufacturing the pigments according to Claims 7 to 9, characterised in that the aqueous or water-containing medium used is water or mixtures of water and polar organic solvents, preferably short-chain alcohols.
- 25 11. Process for manufacturing the pigments according to Claims 7 to 10, characterised in that the reaction is carried out at room temperature.
12. Process for manufacturing the pigments according to Claims 7 to 11, characterised in that these are rendered hydrophobic according to processes which are known per se, particularly by the addition of sodium salts of fatty acids.



13. Use of the pigments according to Claims 1 to 6 as colour carriers in detergents, rinsing- and cleaning agents, soaps, cosmetics, lacquers, coating materials, foodstuffs, plastics and polymers.
- 5 14. Use of the pigments according to Claims 1 to 6 as carriers of optical brighteners in detergents.

